日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年11月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-333321

[ST.10/C]:

[JP2002-333321]

出 顏 人
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 3月24日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



出証番号 出証特2003-3018987

615 %

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2523416

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01

B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 ▲高▼橋 真理

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 鈴木 隆嗣

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 岩本 京子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 池洲 悟

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-189751

【出願日】 平成14年 6月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散物、インクジェット用インク、色素及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される色素とポリマーとを含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

-般式(1) X = D - B

〔式中Xは下記一般式(1-1)~(1-15)で表される基であり、Dは窒素原子または $=CR_1-$ を表す。 R_1 は水素原子、又は置換基を表し、Bは下記一般式(2-1)~(2-16)で表される基である。〕

【化1】

【化2】

〔式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 又は R_4 は水素原子又は置換基を表す。 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 又は R_4 は互いに結合して環を形成してもよい。 R_6 とは R_6 とない。 R_6

は更に別の環と縮合環を形成しても良い。〕

【請求項2】 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-2)、一般式(1-4)、一般式(1-5)又は一般式(1-6)で表されることを特徴とする請求項1記載の着色微粒子分散物。

【請求項3】 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)、一般式(2-4)、一般式(2-5)、一般式(2-6)又は一般式(2-7)で表されることを特徴とする請求項1記載の着色微粒子分散物。

【請求項4】 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-2))又は一般式(1-4)で表されることを特徴とする請求項1又は3記載の着色 微粒子分散物。

【請求項5】 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)又は一般式(2-5)で表されることを特徴とする請求項1又は2記載の着色 微粒子分散物。

【請求項6】 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-4)で表されることを特徴とする請求項1、3又は5記載の着色微粒子分散物。

【請求項7】 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)で表されることを特徴とする請求項1、2又は4記載の着色微粒子分散物。

【請求項8】 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-4)で表され、Bが一般式(2-3)で表されることを特徴とする請求項1記載の着色微粒子分散物。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか1項記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項10】 一般式(1)で表される色素の置換基X及VBの少なくとも一方が、-OH、 $-NHSO_2$ Rb、-NHCOORb、-NHCONHRb、-NHCORcから選ばれる少なくとも1種の水素結合性基で置換されていることを特徴とする色素。

〔式中、Rbは置換基を表し、Rcはアリール基、複素環基又は分岐アルキル基を表す。〕

【請求項11】 一般式(1)で表される色素の置換基X及びBの少なくと

も一方が水素結合性基で置換されており、該置換基は一般式(1-1)乃至一般式(1-15)又は一般式(2-1)乃至一般式(2-16)で表される複素環上の窒素原子又は酸素原子と水素結合していることを特徴とする請求項10記載の色素。

【請求項12】 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-4)、一般式(1-5)又は一般式(1-6)で表されることを特徴とする請求項10記載の色素。

【請求項13】 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-

3) 又は一般式(2-4)で表されることを特徴とする請求項10記載の色素。

【請求項14】 水素結合性基が-OHであることを特徴とする請求項10 ~13のいずれか1項記載の色素。

【請求項15】 請求項10~14のいずれか1項記載の色素とポリマーとを含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項16】 着色微粒子分散物がコア/シェル構造を有し、かつ色素及びポリマーがコア部に含有されていることを特徴とする請求項15記載の着色微粒子分散物。

【請求項17】 請求項15又は16記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項18】 請求項9又は17記載のインクジェット用インクを用いて 記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の色素を含有する着色微粒子分散物、インクジェット用インク、色素及びインクジェット記録方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。特にインクジェット記録

に用いられる水性の記録材料としては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の微分散体を主体としたものが広く用いられている。

[0003]

水溶性染料を用いた水性インクとしては主として酸性染料、直接染料、一部の食品用染料等に分類される水溶性染料の水溶液に、保湿剤としてグリコール類、アルカノールアミン類、表面張力の調整のための界面活性剤、更に必要に応じて増粘剤等を添加したものが用いられている。これら水溶性染料を用いた水性インクは、筆先、あるいはプリンターでの目詰まりに対する高い信頼性から、最も一般的に用いられているが、記録紙上でにじみやすく、使用用途の限定、記録品位の低下を余儀なくされている。即ち、記録紙に単に浸透し、乾燥固着しているだけの水溶性染料は「染着」しているとはいい難く、耐候堅牢度は非常に低い。

[0004]

一方、水溶性染料を用いた水性インクにおいて、耐水性、耐光堅牢性が低いという問題を解決するために油溶性染料あるいは疎水性染料により水分散性樹脂を着色したインクジェット記録用インクの提案がなされている。例えば、油溶性染料によって染色された乳化重合粒子または分散した重合粒子を用いたインク(例えば、特許文献1~7参照)が提案されている。

[0005]

しかし、上記重合粒子を用いたインクは粒子同士の凝集、沈降が起こりやすくインクの安定性に劣っていた。また、印字した画像として、色相に難点があり、印字濃度も低いという欠点を有していた。

[0006]

一方、特定の油溶性色素と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなるインクが(例えば、特許文献8~14参照)開示されている。これらのインクは上記の欠点である粒子同士の凝集、沈降、色相劣化、低濃度であるといった欠点に対しての改良が見られているが、そのレベルは十分とは言いがたい。また印字した画像の耐光性の点では全く不充分であり大幅な改良が望まれていた。

[0007]

更に、特定の色素を含むインクジェット記録液(例えば、特許文献15参照)が開示されている。これらのインクジェット記録液は、印字した画像の耐光性の点で不十分であり、更なる改良が望まれていた。

[0008]

【特許文献1】

特開昭55-139471号公報

[0009]

【特許文献2】

特開昭58-45272号公報

[0010]

【特許文献3】

特開平3-250069号公報

[0011]

【特許文献4】

特開平8-253720号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0012]

【特許文献5】

特開平8-92513号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0013]

【特許文献 6】

特開平8-183920号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0014]

【特許文献7】

特開2001-11347号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0015]

【特許文献8】

特開2001-181547号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0016]

【特許文献9】

特開2001-240763号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0017]

【特許文献10】

特開2001-271000号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0018]

【特許文献11】

特開2001-271002号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0019]

【特許文献12】

特開2001-294770号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0020]

【特許文献13】

特開2001-294771号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0021]

【特許文献14】

特開2001-261990号公報 (特許請求の範囲、実施例)

[0022]

【特許文献15】

特開2000-80295号公報 (特許請求の範囲、実施例2)

[0023]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、色画像の耐光性及び分散安定性に優れ、高濃度で、良好な色 再現性(色調)に優れた着色微粒子分散物、これを用いた色再現性、吐出安定性 に優れたインクジェット用インク、色素及びそのインクジェット記録方法を提供 することにある。

[0024]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

[0025]

1. 前記一般式(1)で表される色素とポリマーとを含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

[0026]

2. 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-2)、一般式(1-4)、一般式(1-5)又は一般式(1-6)で表されることを特徴とする前記1記載の着色微粒子分散物。

[0027]

3. 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)、一般式(2-4)、一般式(2-5)、一般式(2-6)又は一般式(2-7)で表されることを特徴とする前記1記載の着色微粒子分散物。

[0028]

4. 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-2)又は一般式(1-4)で表されることを特徴とする前記1又は3記載の着色微粒子分散物。

[0029]

5. 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)又は一般式(2-5)で表されることを特徴とする前記1又は2記載の着色微粒子分散物。

[0030]

6. 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-4)で表されることを特徴とする前記1、3又は5記載の着色微粒子分散物。

[0031]

7. 一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)で表される ことを特徴とする前記1、2又は4記載の着色微粒子分散物。

[0032]

8. 一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-4)で表され、 Bが一般式(2-3)で表されることを特徴とする前記1記載の着色微粒子分散 物。

[0033]

9. 前記1~8のいずれか1項記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

[0034]

10. 一般式(1)で表される色素の置換基X及びBの少なくとも一方が、一OH、-NHSO₂Rb、-NHCOORb、-NHCONHRb、-NHCORcから選ばれる少なくとも1種の水素結合性基で置換されていることを特徴とする色素。

〔式中、Rbは置換基を表し、Rcはアリール基、複素環基又は分岐アルキル基を表す。〕

11.一般式(1)で表される色素の置換基X及びBの少なくとも一方が水素 結合性基で置換されており、該置換基は一般式(1-1)乃至一般式(1-15) 又は一般式(2-1)乃至一般式(2-16)で表される複素環上の窒素原子 又は酸素原子と水素結合していることを特徴とする前記10記載の色素。

[0035]

12.一般式(1)で表される色素の置換基Xが、一般式(1-4)、一般式(1-5)又は一般式(1-6)で表されることを特徴とする前記10記載の色素。

[0036]

13.一般式(1)で表される色素の置換基Bが、一般式(2-3)又は一般式(2-4)で表されることを特徴とする前記10記載の色素。

[0037]

14. 水素結合性基が-OHであることを特徴とする前記10~13のいずれか1項記載の色素。

[0038]

15. 前記10~14のいずれか1項記載の色素とポリマーとを含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

[0039]

16. 着色微粒子分散物がコア/シェル構造を有し、かつ色素及びポリマーがコア部に含有されていることを特徴とする前記15記載の着色微粒子分散物。

[0040]

17. 前記15又は16記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とする

インクジェット用インク。

[0041]

18. 前記9又は17記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

[0042]

本発明を更に詳しく説明する。まず、本発明に係る色素について詳述する。一般式 (1) において、Xは前記一般式 (1-1) ~ (1-15) を表し、Bは前記一般式 (2-1) ~ (2-16) を表す。

[0043]

R₂、R₃、R₄、R₅、R₆又はRaは水素原子又は置換基を表すが、置換基と は、ハロゲン原子、アルキル基(炭素数1~12のアルキル基、例えばメチル基 、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、 メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3ースルホプロピ ル基、4-スルホブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基、 シクロペンチル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、pートリル基、pーメトキシフェニル基、 o-クロロフェニル基、m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基等)、へ テロ環式基(例えば2-ピリジル基、2-チエニル基、2-フリル基等)、アル コキシ基(炭素数1~12のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、イ ソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、3-カルボキシ プロポキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、p-メトキシフェ ニル基、o-メトキシフェノキシ基等)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミ ノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3,5-ジスルホベンゾイ ルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基、ベン ゼンスルホニルアミノ基、3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基等)、ウ レイド基(例えば3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、3-フ ェニルウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばエトキシカルボ ニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基等)、 アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、pートリルチオ基等)、アルコキシカ

ルボニル基 (例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、カルバモイル基 (例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基 (例えばジメチルスルファモイル基、ジー (2ーヒドロキシエチル)スルファモイル基等)、スルホニル基 (例えばメタンスルホニル基、フェニルスルファモイル基等)、アシル基 (アセチル基、ベンゾイル基等)、シアノ基、およびアミノ基 (例えばメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、スルホン酸基 (又はその塩)、カルボン酸基 (又はその塩)が挙げられる。それらは、更に置換基を有していてもよい。

[0044]

乙は5~6員の各々置換基を有してもよい含窒素複素環を形成する原子群を表 すが、該複素環の具体例として、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリア ゾール、チアジアゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラン、ピリジン、ピリ ダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、インドール、ベンゾチオフェン、 ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、プリン、キノリ ン、イソキノリン、クマリン、クロモン、3H-ピロール、3H-ピロリジン、 オキサゾリジン、イミダゾリジン、チアゾリジン、3H-インドール、インダン ジオン、バルビツール、ピラゾロアゾール、イミダゾアゾール、ピロロアゾール などの各環を挙げることができる。好ましくはピリジン、ピリミジン、ピラゾー ル、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピロール、3H-インドール 等が挙げられる。これらの環は、更に他の炭素環(ベンゼン環など)や複素環(ピリジン環など)と縮合環を形成してもよい。環が有しても良い置換基としては 、前記の置換基と同義の基が挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アリール 基、複素環基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ基、ア ルコキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホン酸基、カルボ ン酸基、ハロゲン原子などがあげられる。それらの基は更に置換されてもよい。

[0045]

Xは好ましくは、一般式 (1-2) 、一般式 (1-4) 、一般式 (1-5) 又は一般式 (1-6) を表し、更に好ましくは、一般式 (1-2) 又は一般式 (1-4) を表し、最も好ましくは、一般式 (1-4) を表す。

[0046]

Bは好ましくは、一般式(2-3)、一般式(2-4)、一般式(2-5)、 一般式(2-6)又は一般式(2-7)を表し、更に好ましくは、一般式(2-3)又は一般式(2-5)を表し、最も好ましくは、一般式(2-3)を表す。

[0047]

Dは窒素原子又は $=CR_1-$ を表すが、窒素原子であることが好ましい。

特に好ましくは、Xが一般式 (1-2) 又は一般式 (1-4) で表され、Dは 窒素原子を表し、且つ、Bが一般式 (2-3) 、一般式 (2-5) 、一般式 (2-6) 又は一般式 (2-7) を表す。

[0048]

本発明において、水素結合性基とは、-OH、 $-NHSO_2Rb$ (Rbは置換基を表す)、-NHCOORb(Rbは前記と同義)、-NHCONHRb(Rbは前記と同義)、-NHCONHRb(Rbは前記と同義)、-NHCORc(Rcはアリール基、複素環基又は分岐アルキル基を表す)から選ばれる少なくとも1種の基を表す。

[0049]

Rcはアリール基、複素環基又は分岐アルキル基を表すが、好ましくは、アリール基又は複素環基を表し、更に好ましくはアリール基を表す。

[0050]

水素結合性基は、好ましくは、-OH、 $-NHSO_2Rb$ 、-NHCOORb 又は-NHCONHRbを表し、更に好ましくは、-OH又は $-NHSO_2Rb$ を表し、最も好ましくは、-OHを表す。

[0051]

以下に前記一般式(1)で表される色素の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によって限定されるものではない。

[0052]

【表1】

色素番号	X	D	В
D-1	1-1	2-1	3-1
0-2	1-2	2-1	3-4
D-3	1-3	2-7	3-11
D-4	1-4	2-1	3-15
	1-5	2-5	3-24
		2-1	3-36
D-6	1-6		
0-7	1-7	2-1	
D-8	1-8	2-1	3-52
0-9	1-9	2-6	3-66
0-10	1-10	2-1	3-77
D-11	1-11	2-3	3-84
D-12	1-12	2-1	3-14
D-13	1-12	2-2	3-38
D-14	1-12	2-1	3-54
D-15	1-13	2-1	3-9
D-16	1-13	2-1	3-19
D-17	1-14	2-2	3-35
D-18	1-14	2-1	3-10
D-19	1-14	2-1	3-42
D-20	1-14	2-1	3-81
D-21	1-15	2-4	3-2
D-22	1-15	2-1	3-27
D-23	1-16	2-1	3-29
D-24	1-16	2-1	3-75
D-25	1-16	2-1	3-86
D-26	1-17	2-1	3-26
D-27	1-17	2-1	3-61
D-28	1-17	2-1	3-64
D-29	1-18	2-1	3-29
D-30 D-31	1-18 1-19	2-1	
0-32	1-19	2-1	3-33
D-33	1-19		3-60
D-34	1-20	2-1	3-20
D-35	1-20	2-1	3-91
0-36	1-21	2-1	3-8
D-37	1-22	2-1	3-22
0-38	1-22	2-1	3-46
D-39	1-23	2-2	3-80
D-40	1-23	2-1	3-69
D-41	1-24	2-1	3-18
D-42	1-24	2-1	3-31
D-43	1 — 25	2-5	3-62
D-44	1-25	2-1	3-78
D-45	1-26	2-1	3-85
D-46	1-26	2-1	3-92
D-47	1-27	2-1	3-5
D-48	1-27	2-1	3-25
D-49	1-28	2-1	3-28
D-50	1-29	2-1	3-44

[0053]

【表2】

色素番号	Х	D	В
D-51	1-30	2-1	3-82
D-52	1-31	2-1	3-3
0-53	1-31	2-1	3-30
D-54	1-31	2-6	3-48
D-55	1-32	2-1	3-49
D-56	1-32	2-1	3-52
D-57	1-32	2-1	3-57
D-58	1-32	2-1	3-74
D-59	1-33	2-2	3-74
D-60	1-33		
D-61	1-33	2-1	3-16
D-62	1 – 33	2-1	3-37
0-63	1-34	2-1	3-14
D-64	1-34	2-1	3-38
D-65	1 - 34	2-1	3-90
D-66	1-34	2-1	3-88
D-67	1-35	2-1	3-17
D-68	1-35	2-1	3-28
D-69	1-35	2-1	3-23
B-70	1-35	2-1	3-47
D-71	1-35	2-1	3-51
D-72	1-35	2-1	3-60
D-73	1-36	2-1	3-73
D-74	1-36	2-1	3-12
D-75	1-36	2-1	3-17
D-76	1-36	2-1	3-50
D-77	1-36	2-1	3-65
D-78	1-36	2-1	3-79
D-79	1-36	2-1	3-55
D-80	1-37	2-1	3-13
D-81	1-37	2-1	3-13
D-82	1-38	2-1	
D-83	1-38		
D-84	1-39	2-1	3-5
D-85	1-39	2-7	3-65
D-86	1-39	2-1	3-59
D-87	1-40	2-1	3-79
D-88	1-40	2-1	3-25
D-89	1-40	2-1	3-43
D-90	1-41	2-1	3-71
D-91	1-41	2-1	3-73
D-92	1-41	2-1	3-87
D-93	1-42	2-1	3-7
D-94	1-42	2-6	3-12
D-95	1-42	2-1	3-16
D-96	1-42	2-1	3-45
D-97	1-43	2-1	3-56
D-98	1-43	2-1	3-63
D-99	1-44	2-1	3-71
D-100	1-44	2-1	3-68
		ىنىت	

[0054]

【表3】

色素番号	X	D	В
D-101	1-45	2-1	3-90
D-102	1-45	2-1	3-9
D-103	1-46	2-1	3-27
D-104	1-47	2-1	3-32
D-105	1-47	2-1	3-38
D-106	1-47	2-1	3-79
D-107	1-47	2-1	3-78
D-108	1-48	2-1	3-83
D-109	1-48	2-1	3-19
D-110	1-48	2-1	3-39
D-111	1-49	2-1	3-9
D-112	1-49	2-1	3-14
D-113	1-50	2-1	3-21
D-114	1-50	2-2	3-30
D-115	1-51	2-1	3-34
D-116	1-51	2-1	3-51
D-117	1-52	2-1	3-4
D-118	1-52	2-1	3-17
D-119	1-52	2-1	3-35
D-120	1-52	$\frac{-1}{2-1}$	3-52
D-121	1-53	2-1	3-8
D-122	1-54	2-3	3-38
D-123	1-54	2-1	3-26
D-124	1-54	2-1	3-54
D-125	1-54	2-1	3-64
D-126	1-55	2-1	3-6
D-127	1-55	2-1	3-21
D-128	1-55	2-1	3-44
D-129	1-56	2-1	3-67
D-130	1-56	2-1	3-48
D-131	1-56	2-4	3-51
D-132	1-56	2-1	3-77
D-133	1-57	2-1	3-13
D-134	1-57	2-1	3-18
D-135	1-57	2-1	3-30
D-136	1-58	2-1	3-58
D-137	1-58	2-1	3-61
D-138	1-58	2-1	3-89
D-139	1 - 59	2-1	3-10
D-140	1-59	2-1	3-14
D-141	1-60	2-1	3-39
D-142	1-60	2-2	3-60
D-143	1-61	2-1	3-66
D-144	1-61	2-1	3-22
D-145	1-62	2-1	3-19
D-146	1-62	2-1	3-72
D-147	1-63	2-1	3-7
D-148	1-63	2-1	3-16
D-149	1-64	2-1	3-32
D-150	1-64	2-3	3-36
			

[0055]

【表4】

色素番号	X	D	8
D-151	1-65	2-1	3-41
D-152	1-65	2-1	3-58
D-153	1-66	2-1	3-63
	1-66	2-1	3-70
D-154			
D-155	1-67	2-1	3-67
D-156	1-67	2-1	3-92
D-157	1-68	2-1	3-11
D-158	1-68	2-1	3-15
D-159	1-69	2-1	3-27
D-160	1-69	2-7	3-82
D-161	1-70	2-1	3-85
D-162	1-71	2-1	3-6
D-163	1-72	2-1	3-20
D-164	1-73	2-1	3-23
D-165	1-74	2-1	3-42
D-166	1-75	2-1	3-75
D-167	1-76	2-1	3-24
D-168	1=77	2-2	3-37
D-169	1-78	2-2	3-78
		2-1	3-76
D-170	1-79	2-1	3-33
D-171	1-80		
D-172	1-81	2-1	3-79
D-173	1-82	2-1	3-92
D-174	1-83	2-1	3-83
D-175	1-84	2-4	3-28
D-176	1-85	2-1	3-31
D-177	1-86	2-2	3-50
D-178	1-87	2-1	3-3
0-179	1-88	2-2	3-29
D-180	1-89	2-1	3-47
D-181	1-89	2-1	3-60
D-182	1-90	2-1	3-90
D-183	1-91	2-1	3-6
D-184	1-91	2-1	3-15
D-185	1-91	2-1	3-46
D-186	1-92	2-2	3-56
		2-1	3-86
D-187			
D-188	1-93	2-1	3-1
D-189	1-93	2-4	3-13
D-190	1-93	2-7	3-33
D-191	1-93	2-1	3-120
D-192	1-94	2-1	3-38
D-193	1-94	2-1	3-34
D-194	1-94	2-2	3 54
D-195	1-35	2-1	3-96
D-196	1-98	2-3	3-42
D-197	1-15	2-1	3-120
D-198	1-102	2-1 2-5	3-120 3-61
D-199	1-16	2-1	3-81
0-200	1-22	2-7	3-98
D-201	1-23	2-5	3-114
D-202	1-104	2-3	3-122
D-202	1-24	2-1	3-122
		2-1	
D-204	1-106	2-1	3-37

[0056]

【表5】

色素番号	X	D	В
D-205	1-29	2-2	3-120
D-206	1-108	2-1	3-52
D-207	1-31	2-3	3-94
D-208	1-38	2-1	3-105
D-209	1-33	2-2	3-99
D-210	1-34	2-1	3-105
D-211	1-38	2-1	3-96
D-212	1-36	2-4	3-110
D-213	1-114	2-1	3-32
D-214	1-115	2-3	3-116
D-215	1-36	2-2	3-121
D-216	1-113	2-1	3-59
F-217	1-37	2-3	3-124
D-218	1-112	2-1	3-129
D-219	1-42	2-1	3-99
D-220	1-46	2-1	3-103
D-221	1-48	2-1	3-95
D-222	1-116	2-1	3-105
D-223	1-42	2-4	3-107
D-224	1-45	2-2	3-109
D-225	1-116	2-3	3-35
D-226	1-118	2-1	3-52
D-227	1-44	2-3	3-118
D-228	1-119	2-2	3-53
D-229	1-117	2-4	3-127
D-230	1-52	2-1	3-93
D-231	1-120	2-1	3-16
D-232	1-53	2-2	3-108
D-233	1-121	2-5	3-110
D-234	1-57	2-3	3-115
D-235	1-58	2-1	3-117
D-236	1-122	2-1	3-22
D-237	1-123	2-2	3-35
D-238	1-59	2-3	3-117
D-239	1-62	2-4	3-119
D-240	1-124	2-1	3-68
0-241	1-63	2-1	3-95
D-242	1-64	2-1	3-101
D-243	1-66	2-2	3-113
D-244	1-68	2-4	3-117
D-245	1-125	2-1	3-132
D-246	1-71	2-5	3-112
D-247	1-127	2-1	3-17
D-248	1-73	2-2	3-118
D-249	1-74	2-6	3-126
D-250	1-78	2-7	3-109

[0057]

【表 6】

色素番号	Х	D	В
D-251	1-128	2-3	3-33
D-252	1-79	2-1	3-104
D-253	1-81	2-2	3-111
D-254	1-129	2-1	3-113
D-255	1-130	2-1	3-66
D-256	1-84	2-3	3-102
D-257	1-87	2-1	3-115
D-258	1-132	2-1	3-80
D-259	1-91	2-2	3-116
D-260	1-133	2-1	3-85

[0058]

【化3】

[0059]

【化4】

[0060]

【化5】

【化6】

【化7】

[0063]

【化8】

[0064]

【化9】

[0065]

【化10】

[0066]

【化11]

[0067]

【化12】

【化13】

[0069]

【化14】

3 1

【化15】

【化16】

[0072]

【化17]

【化18】

【化19]

【化20】

【化21】

[0077]

【化22】

【化23】

【化24】

[0080]

【化25】

【化26】

[0082]

【化27】

[0083]

【化28】

[0084]

4 5

【化29】

【化30】

合成例1 (例示化合物D-13の合成)

[0087]

【化31】

[0088]

500mlのなす型フラスコに化合物(C)10g、化合物(B)12g、モルホリン7.2g、トルエン300mlを入れ、8時間加熱還流を行った。反応終了後、反応液を濃縮した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製を行い、得られた粗結晶をヘキサンで再結晶し、目的物D-13を8.0g(収率43%)得た。

[0089]

NMR、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例2 (例示化合物 D-64の合成)

[0090]

【化32】

[0091]

500mlのナス型フラスコに化合物(A)10g、化合物(B)3.7g、トルエン350ml、及びpートルエンスルホン酸3.0gを入れ、エステル管によって水を除去しながら、24時間加熱還流を行った。反応終了後、室温まで放冷して、不溶物を除去し、濾液を濃縮し、カラムクロマトグラフィーにて精製を行った。得られた結晶をヘキサンから再結晶し、目的物D-64を7.1g(収率52)得た。

[0092]

NMR、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例3 (例示化合物D-97の合成)

[0093]

【化33】

[0094]

300mlなす型フラスコに化合物(D)5.0g、化合物(E)6.0g、DCC3.1g及びトルエン180mlを入れ、12時間加熱還流を行った。反応終了後、室温まで放冷し、不溶物を除去し、濾液を濃縮後カラムクロマトグラ

フィーにて、精製を行った。得られた結晶を5%のKOH水溶液に溶解し、塩析を行い、析出した結晶を濾取して目的物D-97を5.1g(収率58%)得た

[0095]

NMR、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例4 (例示化合物 D-195の合成)

[0096]

【化34】

[0097]

300mlなす型フラスコに化合物 (F) 5.0g、化合物 (G) 9.1g、DCC3.8g及びトルエン180mlを入れ、6時間加熱還流を行った。反応

終了後、室温まで放冷し、不溶物を除去し、濾液を濃縮後カラムクロマトグラフィーにて、精製を行った。得られた粗結晶をヘキサンで再結晶し、目的物D-195を9.2g(収率71.3%)得た。

[0098]

NMR、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例5 (例示化合物D-208の合成)

[0099]

【化35】

[0100]

200mlなす型フラスコに化合物(H)5.0g、化合物(I)12.2g 、DCC4.4g及びトルエン180mlを入れ、5時間加熱環流を行った。反 応終了後、室温まで放冷し、不溶物を除去し、濾液を濃縮後カラムクロマトグラ フィーにて、精製を行った。得られた粗結晶をヘキサンで再結晶し、目的物D- 208を9.9g(収率62.8%)得た。

[0101]

NMR、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例6 (例示化合物D-211の合成)

[0102]

【化36】

[0103]

 $200 \, \text{ml}$ なす型フラスコに化合物(J)3.5 g、化合物(K)3.5 g、DCC2.7 g及びトルエン120 mlを入れ、9時間加熱還流を行った。反応終了後、室温まで放冷し、不溶物を除去し、濾液を濃縮後カラムクロマトグラフィーにて、精製を行った。得られた粗結晶をヘキサン/酢酸エチル=3/1の混合液で再結晶し、目的物D-211を1.7 g(収率27.3%)得た。

[0104]

NMR、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

得られた目的物 D -211をアセトンで溶液吸収測定したところ、 λ m a x は 535 n m、 ϵ は 3524 O であった。可視部吸収波形を図 1 に示す。又、N M R スペクトルを図 2 に示す。

[0105]

他の色素も上記合成法に準じて合成できる。

-着色組成物-

本発明の着色組成物は、前記一般式(1)で表される色素が、有機溶剤又は水性媒体中に溶解しているか、又は水性媒体中に分散されてなる着色組成物であるのが好ましい。なお、本明細書において、有機溶剤とは、具体的には、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。水性媒体とは、少なくとも水を含有する液体であり、更に詳しくは、水、又は水と混和性有機溶媒との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤(潤滑剤)、安定剤、防腐剤等の添加物を添加したものを意味する。

[0106]

前記一般式(1)で表される色素が、水性媒体中に溶解又は分散されてなる着色組成物の実施形態としては、前記色素が水性媒体中に溶解している着色組成物、前記油溶性色素と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる着色微粒子分散物を含む着色組成物又は、沸点が150~400℃であり、かつ25℃における比誘電率が3~12である、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性色素を、水性媒体中に分散してなる色素分散物を含む着色組成物が挙げられる。

[0107]

-着色微粒子分散物-

着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含有してなる。前記着色微粒子分散物において、前記油溶性染料は、油溶性ポリマー中に分散されているのが好ましい。

[0108]

次に、本発明の色素とポリマーとを含有する着色微粒子の水系分散体について 詳述する。本発明のポリマーとしては、その数平均分子量が500~100,0 00であることが、印刷後のインクの耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。本発明では複数のポリマーを使用することが可能であるが、用いる ポリマーのうち少なくとも1種はガラス転移温度(Tg)が10~200℃であることが好ましい。

[0109]

上記ポリマーについては、その種類、物性などが、例えばPOLYMER HANDBOOK,第4版(JOHN WILEY&SONS,INC.)に記載されている。ポリマーとしては、特に制限はなく従来公知のものを適宜選択することができ、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート)などが挙げられる。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニル、ポリアクリル酸(メタクリル酸)エステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、アルキド樹脂、マレイン酸樹脂、ウレタンゴム、ポリカーボネート、ナイロン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホルムアルデヒド、エボキシ樹脂などが挙げられる。中でも好ましくはポリビニルブチラールである。ポリビニルブチラールは、色素を含有する着色微粒子の水系分散体の分散安定性がより向上するので、本発明にとって好ましい態様の一つである。これらのポリマーは置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、あるいは環状構造を採ってもよい。

[0110]

特定の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。又、これらの共重合体は、例えば一つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

[0111]

以下に、ビニルポリマーの具体例 (PA-1~41) 及び (PC-1~16) を列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

(PA-1)メチルメタクリレートーエチルアクリレート共重合体(50:50)

(PA-2) ブチルアクリレート-スチレン共重合体(50:50)

(PA-3) ポリn-ブチルメタクリレート

(PA-4) ポリイソプロピルメタクリレート

(PA-6) n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体

(90:10)

(PA-7) メチルメタクリレートー塩化ビニル共重合体 (70:30)

(PA-8) イソブチルメタクリレートーブチルアクリレート共重合体(55:45)

(PA-9) 酢酸ビニルーアクリルアミド共重合体(85:15)

(PA-10) n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメ タクリレート共重合体(35:35:30)

(PA-11) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体(70:30)

(PA-12) tert-ブチメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)

(PA-13) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(80:20)

(PA-14) sec-ブチルアクリレートーアクリル酸共重合体(85:15)

(PA-15) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)

(PA-16) ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)

(PA-17) イソブチルメタクリレートーテトラヒドロフルフリルアクリレートーアクリル酸共重合体(60:30:10)

(PA-18) n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレートーアクリル酸共重合体 <math>(75:20:5)

(PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(50:45:5)

(PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重 合体(35:50:15)

(PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重 合体(72:25:13)

(PA-22) イソブチルメタクリレートーポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステルーアクリル酸共重合体 (70:20:10)

(PA-23) エチルメタクリレートーアクリル酸共重合体 (95:5)

(PA-24) イソブチルアクリレートーメトキシスチレンーアクリル酸共重合体(75:15:10)

(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共 重合体(60:30:10)

(PA-26) 2, 2, 2ーテトラフルオロエチルメタクリレートーメチルメタクリレートーメタクリル酸共重合体(25:60:15)

(PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル産共重合体(75:15:15)

(PA-28) tert-オクチルアクリルアミドープロピルメタクリレートー メタクリル酸共車合体(20:65:15)

(PA-29) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネート-メタクリル酸共重合体(80:5:15)

(PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミドーメタクリル酸共重合体(70:15:15)

(PA-31) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドンーメタクリル酸共重合体(70:15:15)

(PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)

(PA-33) イソブチルメタクリレートースチレンスルホン酸共重合体(90:10)

(PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 <math>(90:10)

(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)

(PA-36) エチルアクリレートー tert ーブチルメタクリレートー2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

(PA-37) tertーブチルアクリレートーテトラヒドロフルフリルアクリレートー2ーメチルプロパンスルうホン酸共重合体 (50:40:10)

(PA-38) tertーブチルアクリレートーポリエチレングリコールモノメ チルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2 ーアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)

(PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60:30:10)

(PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (98:12)

(PA-41) n-ブチルメタクリレートーtert-ブチルメタクリレートー2-アクリルアミドー2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

(PC-2) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) 1, 4 - ブタンジオール (40/20/10/20)

(PC-3) 4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジ イソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビ ス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(40/10/20/20/10)

(PC-4) 1,5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4,4' ージヒドロキシージフェニルー2,2'ープロパン/ポリプロピレングリコール (Mw=400)/2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/20/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2,4-ジ(2-ヒドロキシ) エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4- ブタンジオール/エチレングリコール(25 / 25 / 25 / 15 / 10)

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4' -ジヒドロキシージフェニルー2, 2 -プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール (30/20/20/15/15/)

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4' ーベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール (25/25/25/15/10)

(PC-10)テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸(100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサ ンジカルボン酸(50/20/30)

(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4' ージフェニルメタンジイソ シアネート/ヘキサメチレンジアミン(30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素(25/25/50)

本発明の着色微粒子分散物は、本発明に係る色素を含有するポリマーのサスペンションから成り、該サスペンションは各種乳化法で製造することができる。それら乳化法の例は、例えば、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開;シーエムシー」の86頁の記載に纏められている。特に、超音波、高速回転剪断、高圧による各種乳化分散装置を使用することが好ましい。

[0112]

超音波による乳化分散では、所謂バッチ式と連続式の二通りが使用可能である。バッチ式は比較的少量の調製に適し、連続式は大量の調製に適する。連続式では、例えば、UH-600SR(エスエムテー社製)のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積/流速×循環回数で求められることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、各々の照射時間の合計として求められる。超音波の照射時間は、実用上、3秒以上が必要であり、それ以内で乳化が完了するのであれば、超音波乳化分散装置を必要としない。又、10,000秒以上必要であると、工程の負荷が大きく、実際上は、乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要となるため、10,000秒以上は必要とされない。更に好ましくは10~2000秒である。

[0113]

高速回転剪断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開」(前出)の255、256頁に記載されるようなディスパーミキサーや、251頁に記載されるようなホモミキサー、256頁に記載されるようなウルトラミキサー等が使用できる。これらの各乳化分散装置は、乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。これらの高速回転剪断による乳化分散機

では、撹拌翼の回転数が重要である。ステーターとのクリアランスは、通常、 0 . 5 mm程度で、極端に狭くはできないので、剪断力は主として撹拌翼の周速に依存する。周速が5~150 m/secであれば、本発明における乳化・分散手段として使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、一方150 m/sec以上にするには、モーター性能を極端に上げる必要がある。更に好ましくは20~100 m/secである。

[0114]

高圧による乳化分散では、LAB2000(エスエムテー社製)等が使用できるが、その乳化・分散能力は、分散液に加えられる圧力に依存する。圧力は9. $8\times10^6\sim4$. 9×10^8 Paが好ましい。又、必要に応じて、数回、乳化・分散を繰り返して行い、所望の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度、乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、一方、圧力を4. 9×10^8 Pa以上にするためには、装置に大きな負荷が掛かり実用的ではない。更に好ましくは4. $9\times10^7\sim2$. 0×10^8 Paである。

[0115]

これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて 使用することも可能である。例えば、コロイドミルやフロージェットミキサー等 は、単独では本発明で目的とする粒径を達成できないが、上記各種分散装置との 組合せにより、短時間で乳化・分散を可能にするなど、本発明の効果を高めるこ とが可能である。

[0116]

又、本発明の着色微粒子分散物は、上記の装置を用いる他、いわゆる転相乳化によって製造することが可能でる。ここでいう転相乳化とは、本発明に係るポリマーを、本発明に係る色素と共に、エステル、ケトン等の有機溶剤に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水相を加えた後、上記有機溶剤を溜去して水系に転相することから成る。転相が完了した後、系を減圧下で加熱することにより、上記エステル、ケトン系溶剤を除去すると共に所定量の水も除去して、所望の濃度を有する水系の本発明の着色微粒子分散物を得ることができる。

[0117]

本発明に係るポリマー粒子の体積平均粒子径が5nm以下であると、単位体積当たりの表面積が非常に大きくなるため、色素をポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、500nmを超えるほど大きな粒子では、水分散体の停滞安定性が劣化する。従って、ポリマーの平均粒子径は5~500nmが好ましく、20~200nmが本発明にとって特に好ましい態様である。

[0118]

体積平均粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)写真の投影面積(少なくとも 100粒子以上に対して求める)の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形 換算して求められる。体積平均粒子径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平 均粒子径で割ることで変動係数が求められる。あるいは、動的光散乱法を利用して変動係数を求めることもでき、例えば、大塚電子社製レーザー粒径解析システムやマルバーン社製ゼータサイザーを用いて求めることができる。

[0119]

本発明において、着色微粒子は、①該微粒子全体が単一組成であってシェルを 有さない場合(コアのみの場合と称することもできる)と、②該微粒子が第1の 組成を有するコアと、該コアが第2の組成を有するシェルで被覆されたコア/シェル構造である場合とが考えられるが、水系インク、特にインクジェットインク の性能上の観点から、コア/シェル構造であることが好ましい。

[0120]

我々は鋭意研究を進めた結果、ポリマーコアが主として色素を包含し、その堅 牢性や色調を保持するのに寄与し、ポリマーシェルは着色微粒子の水系分散体及 び該分散体を含有するインクジェット記録用水系インク(以下、単にインクとも いう)の安定性を増すことに寄与し、更に、記録メディア上での色素の定着を促 進し、凝集を防止し、かつ画質の向上に寄与することを見い出した。又、色素の 堅牢性、色調の保持にも貢献することを併せて見い出した。

[0121]

コアとなるポリマー粒子に含有されるポリマーとしては、官能基としてアセタールを含有するポリマーが好ましい態様の一つである。官能基としてアセタール

を含有するポリマーの具体例は、ポリビニルブチラール樹脂である。これらは、市販品を入手することもでき、例えば、電気化学工業社製の#2000-L、#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-1、#4000-2、#5000-A、#6000-C、#6000-EP、あるいは積水化学工業社製のBL-1、BL-1H、BL-2、BL-2H、BL-5、BL-10、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BM-SH、BH-3、BH-6、BH-S、BX-1、BX-3、BX-5、KS-10、KS-1、KS-3、KS-5及び三菱エンジニアリングプラスチックス社製のコピタールシリーズ等がある。

[0122]

本発明においては、シェルに用いられるポリマー量が、総ポリマー量の5~95質量%であることが好ましい。5質量%より少ないと、シェルの厚みが不十分で、色素を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。又、シェルのポリマーが多すぎると、コアの色素保護能低下を起こし易い。更に好ましくは10~90質量%である。

[0123]

色素の総量は、総ポリマー量に対して20~1,000質量%であることが好ましい。色素量がポリマーに比して少なすぎると、吐出後の画像濃度が上がらず、一方、色素質量が多すぎるとポリマーの保護能が十分に得られない。

[0124]

本発明のコア/シェル構造を有する水系の着色微粒子分散物は、最初に色素を含有するポリマーコアを調製した後、ポリマーシェルを設ける方法と、コアとシェルを同時に設ける方法が好ましく用いられる。

[0125]

(コア調製後にシェルを設ける場合)

コアとなる色素含有ポリマーは、各種の方法で調製することができる。例えば、モノマー中に油溶性染料を溶解させ、水中で乳化した後、重合によりポリマー中に染料を封入する方法、ポリマーと色素を有機溶剤中に溶解し、水中で乳化した後、有機溶剤を除去する方法、染料溶液に多孔質のポリマー粒子を添加し、染

料を粒子に吸着、含浸させる方法などがある。

[0126]

上記コア粒子にポリマーシェルを設ける方法としては、コアとなるポリマーの水系分散物に水溶性のポリマー分散剤を添加、吸着させる方法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法、又は、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などがある。

[0127]

また、顔料をポリマーと混練し、その後、水系で分散してポリマー被覆顔料コアを形成し、更に上記の方法によりシェル化を行うことも可能である。

[0128]

(コアとシェルを同時に設ける方法)

コアとなるポリマーと色素を重合した後、シェルとなるモノマーに溶解又は分散し、水中で懸濁した後重合する方法や、その液を界面活性剤を含有する水中に徐々に滴下しながら乳化重合していく方法などがある。モノマーがコア、ポリマーがシェルとなってもよい。あるいは、重合後にコアとなり得るモノマーとシェルとなり得るモノマー混合液に、色素を溶解又は分散し、懸濁重合あるいは乳化重合する方法がある。

[0129]

本発明に係るコア/シェル構造を有するポリマー粒子の体積平均粒子径が5 n m以下であると、単位体積当たりの表面積が非常に大きくなるため、色素をポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、500 n mを越える大きな粒子では、水系分散物の停滞安定性が劣化する。体積平均粒子径は5~500 n mが好ましく、20~200 n mが本発明にとって特に好ましい態様である。

[0130]

所望の粒子径を得るには、組成の最適化と、適当な乳化法の選定が重要である。好ましい組成は、用いる色素やポリマーによって異なるが、水系分散物であるので、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。また、シェルを構成するポリマーに含有される色素は、前記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色素

もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが必要である。親水性、疎水性は、例えば、溶解性パラメータ(SP)を用いて見積もることができる。溶解性パラメータは、その値や、測定法、計算法が「POLYMER HANDBOOK」第4版(JOHN WILEY & SONS, INC.) 675頁からの記載が参考になる。

[0131]

また、本発明に係るコア/シェル構造を有するポリマー粒子で用いられるポリマーは、その数平均分子量が500~100,000、特に1,000~30,000であることが、印字後のインク造膜性、形成された画像の耐久性及び分散物の形成性の点から好ましい。ポリマーのガラス転移温度(Tg)は、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち少なくとも1種以上はTgが10℃以上であるものを用いることが好ましい。

[0132]

次に、本発明のインクジェット用インクについて詳述する。

本発明のインクジェット用インクは、本発明の着色微粒子分散体を含んでなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、湿潤剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

[0133]

湿潤剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。湿潤剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該湿潤剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,2,3ーヘキサトリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類;エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキ

ルエーテル類; 2 - ピロリドン、N - メチルー 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルー 2 - イミダゾリジノン、N - エチルモルホリン等の複素環類; スルホラン、ジメチルスルホキシド、3 - スルホレン等の含硫黄化合物; ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物; 尿素誘導体等が挙げらる。これらの中で、グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してよい。これらの湿潤剤は、インク中に10~50質量部含有することが好ましい。

[0134]

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、iープロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2 ーへキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや乳化分散用界面活性剤としてのノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に10~30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない範囲で添加される。

[0135]

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号、同61-190537号、特開平2-782号、同5-197075号、同9-34057号等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号、特開平5-194483号、米国特許第3,214,463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号、同56-21141号、特開平10-88106号等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号、同8-53427号、同8-239368号、同10-182621号、特表平8-501291号等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチ・ディスクロージャ(以下、RDと略す)第24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

[0136]

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などが挙げられる。金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、RD第17643のVIIのI~J項、同第15162、同第18716の650頁左欄、同第36544の527頁、同第307105の872頁、同第15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号の127~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び例示化合物に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

[0137]

前記防徽剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%の範囲で使用するのが好ましい。

[0138]

前記 P H調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、珪酸ナトリウム、燐酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

[0139]

前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオン又はアニオン界面 活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いること ができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0. 5%以上のものが好ましい。

[0140]

前記分散剤及び分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、弗素系、シリ

コーン系化合物やEDTA(エチレンジアミン四酢酸)に代表されるれるキレート剤等などが挙げられる。

[0141]

インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性向上の点で6~10が好ましく、7~10がより好ましい。又、インクジェット用インクの表面張力としては20~60mN/mが好ましく、25~45mN/mがより好ましい。インクジェット用インクの粘度としては30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

[0142]

本発明に係る色素とポリマーを含有するポリマー粒子をコアとし、この周りにシェルを形成したコア/シェル構造を有するポリマー粒子は、総固形分として、本発明のインクジェット用インク中に0.5~50質量%配合されることが好ましく、0.5~30質量%配合されることが更に好ましい。総固形分が0.5質量%に満たないと色素の保護能が十分でなく、50質量%を超えると分散物のインクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘や分散物の凝集が起こることによりプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

[0143]

次に、本発明のインクジェット用インクの製造方法について詳述する。

本発明のインクの製造方法においては、低沸点有機溶媒を併用することが好ましい態様の一つである。本発明でいう低沸点有機溶媒とは、常圧で沸点150℃未満(通常、約30℃以上)の有機溶媒であり、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2ープロパノール、1ープロパノール、1ーブタノール、tーブタノール等のアルコール系溶媒;クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤;ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶媒;ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶媒などが挙げられる。好ましくは、酢酸

エチル、酢酸ブチル、酢酸-i-プロピル等のエステル系溶媒である。該低沸点 有機溶媒は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、水との混 合溶剤であってもよい。

[0144]

本発明者らは、低沸点有機溶媒を用いることにより、本発明に係る色素及びポリマーの相溶性が増大し、本発明のインクジェット用インクの停滞安定性がより向上し、より好ましい色相と印字後の色素画像の高い堅牢性が得られることを見い出した。

[0145]

低沸点有機溶媒の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、ポリマー100質量部に対し10~2000質量部が好ましく、100~1000質量部がより好ましい。低沸点有機溶媒の使用量が10質量部未満であると、インクジェット用インクの安定な製造が困難となる傾向にあり、2000質量部を超えると、低沸点有機溶媒を除去するための脱溶媒工程と濃縮工程が必須かつ煩雑となり、配合設計上余裕がなくなる傾向がある。

[0146]

本発明のインクの製造方法においては、ポリマー及び色素を低沸点有機溶媒中に溶解させた油相を水性媒体中に乳化分散し、その後、低沸点有機溶剤を除去する工程を経ることが好ましい態様の一つである。乳化分散法としては、ポリマーと色素を含有する低沸点有機溶媒に水を添加すること、及び水中に低沸点有機溶媒を添加することの何れかによって、低沸点有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法がより好ましい。

[0147]

低沸点有機溶媒は、水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは低沸点有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、本発明のインクの安定性の点から除去されるのが好ましい態様の一つである。低沸点有機溶媒の除去は、常圧~減圧条件において10~100℃で行うことができ、常圧条件において40~100℃、あるいは減圧条件下において10~50℃で行うのが好ましい。

[0148]

本発明のインクジェット用インクは、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。本発明のインクを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナー等にも使用可能である。

[0149]

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施 態様に限定されるものではない。

[0150]

実施例1

着色微粒子分散物(A-1)の調製

油溶性ポリマーとしてポリビニルブチラール(積水化学(株)製BL-S、平均重合度350)5g、本発明色素(色素D-4)5g、及び酢酸エチル50gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を N_2 置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。引き続き、更にラウリル硫酸ナトリウム3gを含む水溶液100gを滴下して撹拌した後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテー製)を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、着色微粒子分散物(A-1)を調製した。

[0151]

着色微粒子分散物(A-2)の調製

油溶性ポリマーとして、PMMA樹脂(デルペット560F:旭化成社製)4gとBL-S:6gの混合物を用い、、本発明色素(色素D-8)5g及び酢酸エチル40g、イソプロピルアルコール10gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内にN2置換後、撹拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。引き続き、更にラウリル硫酸ナトリウム3gを含む水溶液100gを滴下して撹拌した後、高速撹拌型乳化分散機TKロボミックスAG-03型(特殊機化工業社製)を用い、ステーターとタービンを有する撹拌部を15000rpmで20分間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチル及びイソプロピルアルコールを除去し、着色微粒子分散物(A-2)を調製した。

[0152]

着色微粒子分散物(A-3)~(A-47)、(B-1)~(B-5)の調製 前記着色微粒子分散物(A-1)の調製において、油溶性ポリマーの種類、色素の種類及びそれらの比率を表1に記載のように変更した以外は同様にして、着色微粒子分散物(A-1)~(A-47)、(B-1)~(B-5)を調製した

[0153]

着色微粒子分散物(A-48)~(A-55)の調製

前記着色微粒子分散物 (A-2) の調製において、油溶性ポリマーの種類、色素の種類及びそれらの比率を表1に記載のように変更した以外は同様にして、着色微粒子分散物 (A-48) ~ (A-55) を調製した。

[0154]

上記の通り調製した各着色微粒子分散物の詳細を表7、8に示す。

なお、表7、8に記載の粒径は、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて行った体積平均粒子径である。

[0155]

【表7]

分散物	油溶性ポリマー(1)	色素(2)	(1):(2)	粒径(nm)	備考
A — 1	BL-S	D-4	5:5	89	本発明
A - 2	PMMA	D-8	10:5	91	本発明
A-3	S -3000	D-12	2.5:5	101	本発明
A - 4	P A -26	D-15	5:5	92	本発明
A - 5	BL-S	D-17	5:5	110	本発明
A - 6	KS-3	D-21	5:5	102	本発明
A - 7	B X -10	D-26	5:5	117	本発明
A - 8	B L - S	D-34	5:5	81	本発明
A - 9	BL-1	D-39	5:5	72	本発明
A - 10	PMMA+BL-S	D - 45	5:5	101	本発明
A -11	PC-2	D - 50	5:5	71	本発明
A - 12	P A -18	D-56	5:5	82	本発明
A -13	#6000-EP	D-61	5:5	101	本発明
A -14	PA-13	D-67	5:5	82	本発明
A -15	BM-1	D-74	5:5	80	本発明
A - 16	P C - 15	D-83	5:5	111	本発明
A - 17	BX-L	D-94	5:5	113	本発明
A - 18	BL-S	D-95	5:5	118	本発明
A -19	PA-39	D-105	10:5	93	本発明
A -20	PA-24	D-118	10:5	88	本発明
A -21	BL-S	D-119	10:5	96	本発明
A -22	PA-11	D-125	10:5	91	本発明
A -23	BX-1	D-140	10:5	102	本発明
A - 24	K S -10	D - 148	2.5:5	98	本発明
A -25	BL-S	D — 154	2.5:5	89	本発明
A - 26	BL-S	D-170	2.5:5	85	本発明
A - 27	P A -24	D-184	2.5:5	91	本発明
A - 28	S - 3000	D-192	5:5	93	本発明
A - 29	BL-S	D-195	5:5	79	本発明
A -30	PA-18	D - 200	10:5	82	本発明
A -31	PA-24	D — 206	8:5	67	本発明
A - 32	B X - 1	D - 208	5:5	69	本発明
A - 33	BL-S	D-210	10:8	82	本発明
A -34	BL-S	D-211	7:5	74	本発明
A -35	B L - \$	D-213	7:5	89	本発明

[0156]

【表8】

分散物	油溶性ポリマー(1)	色素(2)	(1):(2)	粒径(nm)	備 考
A -36	BX-L	D-216	5:5	72	本発明
A -37	B L - S	D -219	10:5	70	本発明
A -38	K S – 3	D-223	5:5	91	本発明
A -39	#6000-EP	D -228	10:5	92	本発明
A -40	BL-S	D -231	8:5	73	本発明
A -41	P A -11	D-237	5:5	68	本発明
A -42	PC-8	D -240	10:5	92	本発明
A -43	PA-26	D -243	5:5	89	本発明
A -44	PC-2	D - 247	8:10	86	本発明
A -45	B L - S	D-253	12:10	82	本発明
A -46	BX-1	D - 257	5:5	90	本発明
A -47	S -3000	D - 260	5:3	76	本発明
A -48	PMMA	D-30	6:4	72	本発明
A -49	B L - S	D -70	10:5	79	本発明
A - 50	BX-1	D87	5:5	82	本発明
A -51	P A -26	D-111	5:5	84	本発明
, A — 52	K S – 3	D - 129	5:5	91	本発明
A - 53	BL-S	D - 176	7:5	70	本発明
A - 54	S -3000	D -202	8:6	82	本発明
A -55	BM-1	D - 246	10:5	80	本発明
B-1	PA-8	Solvent Yellow 145	5:5	411	比 較
B - 2	B X - 1	Solvent Red 49	10:5	425	比 較
B - 3	PC-8	Solvent Blue 35	2.5:5	563	比 較
B - 4	BL-S	比較色素A	5:5	89	比 較
B 5	BX-1	比較色素B	10:5	89	比 較

[0157]

【化37】

[0158]

着色微粒子分散物の評価

以上のようにして調製した各着色微粒子分散物について、以下の記載の方法に 従って分散安定性の評価を行った。

[0159]

分散安定性

各着色微粒子分散物を60℃で7日間保管前後での平均粒径を大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて測定し、下記に記載の基準に従って分散安定性の評価を行い、得られた結果を表9、10に示す。○以上なら実用上問題ないレベルといえる。

◎:保管前後での粒子径の変化率が5%未満である

〇:保管前後での粒子径の変化率が5%以上、10%未満である

△:保管前後での粒子径の変化率が10%以上、20%未満である

×:保管前後での粒子径の変化率が20%以上である。

[0160]

着色組成物を含有するインクジェット用インクの調製

表7、8で調製した各着色微粒子分散物及び表9、10に記載の各色素を、インク中の色素含有量が2質量%になる量を秤量し、これにエチレングリコール15質量%、グリセリン15質量%、サーフィノール465(日信化学工業社製)が0.3質量%、残りが純水になるように調整した後、更に2μmのメンブランフィルターで濾過して、ゴミ及び粗大粒子を除去して表9、10に記載の構成からなる本発明のインクA-1~A-55及び比較のインクB-1~B-6を調製した。

[0161]

画像の印字及び評価

上記調製した各インクを、市販のエプソン社製インクジェットプリンター(PM800)に装填し、コニカフォトジェットペーパーPhotolikeQP光沢紙(コニカ株式会社製)にプリントし、得られた画像の耐光性及び色調を下記に記載の方法により評価した。更に下記に記載の方法により吐出安定性の評価を行った。

[0162]

(耐光性の評価)

得られた試料にキセノンフェードメーターで120時間連続光照射を行い、各画像の色素残存率で耐光性を評価した。尚、色素残存率(%)は、光照射前の濃度をD0、光照射後の濃度をDとして、

色素残存率(%) = D/D0×100 で表す。

[0163]

以下の評価基準に基づいて4段階評価した。〇以上であれば実用上問題ない。

◎:耐光性が90%以上

〇:耐光性が80%以上90%未満

Δ:耐光性が70%以上、80%未満

×:耐光性が70%未満。

[0164]

(色調の評価)

各塗布試料について、10人のモニターによる目視評価で4段階評価による得点の平均点を算出した。2.3点以上であれば、実用上問題ない。

3点:濃く鮮やかな色と感じる

2点:鮮やかな色と感じる

1点:あまり鮮やかな色と感じない

0点:汚い色と感じる。

[0165]

(吐出安定性)

上記プリンターにより、インクの連続射出を行い、下記の基準に則り吐出安定性の評価を行った。下記評価ランクにおいて、②、〇であれば実用上問題ないと判断した。

◎:連続射出20分以上でもノズル欠が発生しない

〇:連続射出10分以上、20分未満でノズル欠が発生しない

×:連続射出10分未満で、ノズル欠が発生する

上記評価結果を表9、10に示す。

[0166]

【表9】

インク	分散物/色素	分散安定性	耐光性	色調	吐出安定性	備考
A — 1	D - 224	_	0	2.4	0	本発明
A – 2	D - 232	_	0	2.5	0	本発明
A-3	D - 248		0	2.4	0	本発明
A – 4	A — 1	0	0	2.4	0	本発明
A – 5	A - 2	0	0	2.4	0	本発明
A - 6	A – 3	0	0	2.4	0	本発明
A – 7	A – 4	0	0	2.5	0	本発明
A – 8	A — 5	0	0	2.4	0	本発明
A – 9	A – 6	0	0	2.3	0	本発明
A - 10	A – 7	0	0	2.4	0	本発明
A-11	A – 8	0	0	2.4	0	本発明
A - 12	A — 9	0	0	2.4	0	本発明
A - 13	A — 10	0	0	2.5	0	本発明
A - 14	A — 11	0	0	2.4	0	本発明
A - 15	A — 12	0	©	2.5	0	本発明
A - 16	A - 13	0	0	2.4	0	本発明
A - 17	A - 14	0	0	2.5	0	本発明
A — 18	A — 15	0	0	2.5	0	本発明
A — 19	A — 16	0	0	2.5	0	本発明
A - 20	A — 17	0	0	2.5	0	本発明
A -21	A 18	0	0	2.7	0	本発明
A - 22	A — 19	0	0	2.4	0	本発明
A - 23	A -20	0	0	2.6	0	本発明
A -24	A -21	0	0	2.4	0	本発明
A - 25	A - 22	0	0	2.7	0	本発明
A - 26	A -23	0	0	2.4	0	本発明
A -27	A -24	0	0	2.5	0	本発明
A - 28	A -25	0	0	2.6	0	本発明
A - 29	A - 26	0	0	2.4		本発明
A -30	A - 27	0	0	2.4	0	本発明
A -31	A - 28	0	0	2.8	0	本発明
A -32	A — 29	0	0	2.8	0	本発明

[0167]

【表10】

インク	分散物/色素	分散安定性	耐光性	色調	吐出安定性	備考
A -33	A -30	0	0	2.6	0	本発明
A -34	A -31	0	0	2.5	0	本発明
A -35	A -32	0	0	2.7	0	本発明
A -36	A -33	0	0	2.7	0	本発明
A -37	A -34	0	0	2.8	0	本発明
A -38	A -35	0	0	2.8	0	本発明
A -39	A -36	0	0	2.6	0	本発明
A -40	A -37	0	0	2.6	0	本発明
A -41	A -38	0	0	2.4	0	本発明
A -42	A -39	0	0	2.6	0	本発明
A -43	A -40	0	0	2.8	0	本発明
A - 44	A 41	0	0	2.7	0	本発明
A -45	A -42	0	0	2.6	0	本発明
A -46	A -43	0	0	2.4	0	本発明
A -47	A 44	0	0	2.6	0	本発明
A - 48	A -45	0	0	2.7	0	本発明
A - 49	A — 46	0	0	2.6	0	本発明
A -50	A -47	0	0	2.4	0	本発明
A -51	A —48	©	0	2.5	<u> </u>	本発明
A —52	A -49	0	0	2.8	0	本発明
A -53	A - 50	0	0	2.7	0	本発明
A -54	A - 51	©	0	2.6	0	本発明
A -55	A 52	©	0	2.7	©	本発明
A - 56	A — 53	0	0	2.5	0	本発明
A -57	A — 54	0	0	2.6	0	本発明
A - 58	A — 55	<u> </u>	0	2.7	0	本発明
B-1	B-1	Δ	0	1.5	×	比較
B-2	B — 2	0	×	1.2	0	比 較
B-3	B-3	×	0	1.6	×	比較
B-4	B - 4	0	Δ	2.6	0	比 較
B-5	B-5	0	Δ	2.7	0	比 較
B-6	比較色素C	_	×	2.5	0	比 較

[0168]

【化38】

[0169]

表9、10より明らかなように、本発明に係る色素を用いて調製した着色微粒子分散物、及び本発明の着色微粒子分散物を用いて調製したインクは、分散安定性及び吐出安定性に優れ、更にそれを用いて形成した画像は、比較例に対し、得られた画像の耐光性に優れ、かつ鮮やかな色調を有していることがわかる。

[0170]

実施例2

着色微粒子分散物の調製

着色微粒子分散物(A-59)の調製

油溶性ポリマーとして、15gのポリビニルブチラール(積水化学(株)製BL-S)、本発明の色素(色素D-1)15g、酢酸エチル150g、をセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を N_2 置換後、撹拌して上記ポリマー及び色素を完全に溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム6gを含む水溶液200gを滴下後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテー製)を用いて、300 が間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子分散物を得た。この分散液に、0.45gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して100 に加温後、更に100 のスチレン及び100 の100 に加温後、更に100 の100 の100 でに加温後、更に100 の100 の100 では加温後、更に100 ののスチレン及び100 の100 にカーシェチルメタクリレートの混合液を滴下しなが100 では力にさせてコア/シェル型の着色微粒子分散物(100 の混合液を滴下しなが100 では力に対象の力をできた。得られた着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径を、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて測定した結果、体積平均粒子径が100 の 100 の 100

[0171]

着色微粒子分散物(A-60)の調製

油溶性ポリマーとして、PMMA樹脂(デルペット560F:旭化成社製)3 gとポリカーボネート樹脂(ユーピロンS-3000:三菱エンジニアリングプラスチック社製)7gの混合物を用い、本発明の色素(色素D-2)10g、150gの酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内にN2置換後、撹拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム6gを含む水溶液270gを滴下して撹拌した後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテー製)を用いて、300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子分散物を得た。この分散液に、0.45gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して70℃に加温後、更に6gのスチレン及び1.5gのポリエチレングリコールメタクリレート(平均付加ユニット数:4)の混合液を滴下しながら7時間反応させてコア/シェル型の着色微粒子分散物(A-60)を得た。なお、体積平均粒径は、89nmであった。

[0172]

着色微粒子分散物(A-61)の調製

油溶性ポリマーとして、ポリウレタン(モートンケミカル社製CA118)8 g、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製BL-S、平均重合度350)2 gを用いて、本発明の色素(色素D-9)7g、酢酸エチル150gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN2置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。次いで、その溶液にラウリル硫酸ナトリウム6gを含む水溶液200gを滴下した後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテー製)を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子分散物を得た。この分散液に、0.45gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して80℃に加温後、更に3gのスチレン、1gのnーブチルメタクリレート、0.5gのアクリル酸、0.5gの2ーヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら7時間反応させて、コア/シェル型の着色微粒子分散物(A-61)を得た。なお、体積平均粒径は、83nmであった。

[0173]

以下、用いたシェルとして添加した化合物を下記の通り表記する。

P:スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート

Q:スチレン/ポリエチレングリコールメタクリレート

R:スチレン/n-ブチルメタクリレート/アクリル酸/2-ヒドロキシエチル

メタクリレート。

[0174]

同様に作製した着色微粒子分散物の構成を表11、12に示す。

[0175]

【表11】

2 7645	色素	油溶性ポリマー	シェル	組成比	粒径	/++ - + -
分散物	(1)	(2)	(3)	(1):(2):(3)	(nm)	備考
A -59	D — 1	BL-S	Р	15:15:9	92	本発明
A -60	D - 2	PMMA/S-3000	Q	10:10:7.5	89	本発明
A -61	D-9	CA118/BL-S	R	7:10:5	83	本発明
A -62	D-13	BX-1	Р	15:10:5	102	本発明
A -63	D - 17	PA-13	Р	10:10:10	105	本発明
A -64	D - 19	PC-9	Q	12:10:3	92	本発明
A -65	D 28	B X - 1	Р	12:10:5	80	本発明
A -66	D-36	B L - 10	Р	15:15:5	94	本発明
A -67	D-42	# 2000 — L	R	12:10:6	99	本発明
A -68	D-49	BL-S	Р	12:10:8	102	本発明
A -69	D - 57	B L — 1	R	12:12:2	103	本発明
A -70	D - 70	B X - 1	Р	10:12:3	105	本発明
A -71	D-80	K S - 10	Q	12:15:3	83	本発明
A -72	D - 94	s -2000	Q	15:10:5	95	本発明
A -73	D-118	PA-26	Р	12:10:2	108	本発明
A -74	D-119	B L - S	Q	10:10:7	112	本発明
A -75	D - 133	PA-11	R	12:10:8	120	本発明
A -76	D — 144	BL-S	Q	10:12:5	98	本発明
A -77	D - 153	PMMA/S-3000	Р	10:10:7	79	本発明
A - 78	D — 164	PA-9	Р	8:8:5	99	本発明
A -79	D - 176	PA-11	R	15:10:4	102	本発明
A -80	D - 179	PC-15	Р	10:10:5	107	本発明
A -81	D — 188	PA-11	Р	10:10:2	89	本発明
A -82	D - 191	PMMA/S-3000	Q	10:10:2	78	本発明
A -83	D — 195	BL-S	R	10:10:2	9093	本発明
A -84	D - 204	P C - 15	Р	10:10:7	89	本発明
A -85	D - 208	B L — S	Р	12:10:2	82	本発明
A -86	D-210	BX-1	Q	10:10:3	72	本発明
A -87	D-211	B L - 10	Р	8:10:2	80	本発明
A -88	D -213	B L - S	Р	12:10:2	98	本発明
A -89	D-215	# 2000 — L	R	15:10:5	92	本発明
A -90	D -219	BL-S	Р	10:10:5	89	本発明

[0176]

【表12】

A#44	在事(1)	油溶性ポリマー	シェル	組成比	粒径	備考
分散物	21W C#(17	色素(1) (2) (3)	(1):(2):(3)	(nm)	備考	
A -91	D - 226	s -2000	R	10:10:5	84	本発明
A -92	D - 231	K S - 10	P	12:10:5	88	本発明
A -93	D - 237	B L - S	Q	10:10:7.5	93	本発明
A -94	D -241	P A -11	Q	7:10:5	90	本発明
A - 95	D - 248	PA-9	Р	15:10:5	82	本発明
A -96	D -255	BL-S	Р	10:10:10	79	本発明
A -97	D - 259	BX-1	Q	12:10:3	90	本発明
B - 7	Solvent Yellow 2	P C - 2	Р	15:12:8	120	比較
B-8	Solvent Red 180	PA-18	Q	12:10:7	429	比較
B - 9	Basic Blue 7	#6000-EP	R	12:10:8	190	比較
B-10	比較色素 A	BL-\$	Р	15:10:2	85	比較
B-11	比較色素B	B X - 1	Q	12:10:8	91	比 較

[0177]

着色微粒子分散物の評価

以上のようにして調製した各着色微粒子分散物について、実施例1に記載の方 法に従って分散安定性の評価を行った。結果を表13、14に示す。

[0178]

インクジェット用インク(A-59)の調製

前記の通り調製した着色微粒子分散物(A-59)をインク中の色素含有量が2質量%になる量を秤量し、これにエチレングリコール15%、グリセリン15質量%、サーフィノール465(日信化学工業社製)が0.3質量%、残りが純水になるように調整した後、更に2μmのメンブランフィルターで濾過して、ゴミ及び粗大粒子を除去して表13、14記載の構成からなる本発明のインクA-59~A-97及び比較のインクB-7~B-11を調製した。

[0179]

画像の印字及び評価

上記調製した各インクを、市販のエプソン社製インクジェットプリンター (P

M800)に装填し、コニカフォトジェットペーパーPhotolikeQP光沢紙(コニカ株式会社製)にプリントし、得られた画像の耐光性、色調、吐出安定性について前記と同様に評価した結果を表13、14に示す。

[0180]

【表13】

インク	分散物	分散安定性	色調	耐光性	吐出安定性	備考
A - 59	A -59	0	2.5	0	0	本発明
A -60	A -60	0	2.4	0	0	本発明
A -61	A -61	0	2.4	0	0	本発明
A -62	A -62	0	2.5	0	0	本発明
A -63	A -63	0	2.6	0	0	本発明
A -64	A -64	0	2.5	0	0	本発明
A -65	A -65	0	2.6	0	0	本発明
A -66	A -66	0	2.3	0	0	本発明
A -67	A -67	0	2.4	0	0	本発明
A -68	A -68	0	2.4	0	0	本発明
A -69	A -69	0	2.4	0	0	本発明
A -70	A -70	0	2.4	0	0	本発明
A -71	A -71	0	2.6	0	0	本発明
A -72	A -72	0	2.5	0	0	本発明
A - 73	A -73	0	2.5	0	0	本発明
A - 74	A -74	0	2.4	0	0	本発明
A - 75	A - 75	O	2.3	0	0	本発明
A - 76	A - 76	©	2.6	0	0	本発明
A - 77	A -77	0	2.5	0	0	本発明
A - 78	A - 78		2.6	0	0	本発明
A - 79	A - 79	0	2.4	0	©	本発明
A -80	A80	©	2.6	0	<u> </u>	本発明
A81	A -81	©	2.7	0	©	本発明
A -82	A -82	0	2.6	0	@	本発明
A -83	A -83	0	2.5	0	<u> </u>	本発明
A -84	A -84	0	2.6	0	0	本発明
A -85	A —85	<u> </u>	2.7	0	©	本発明
A -86	A -86	0	2.8	0	<u> </u>	本発明
A -87	A -87	©	2.8	0	<u> </u>	本発明
A -88	A -88	0	2.7	0	©	本発明
A -89	A —89	<u> </u>	2.5	0	0	本発明
A -90	A -90	<u> </u>	2.7	<u> </u>	<u> </u>	本発明
A -91	A -91	0	2.6	<u> </u>	©	本発明

[0181]

【表14】

インク	分散物	分散安定性	色調	耐光性	吐出安定性	備考
A -92	A -92	0	2.7	0	0	本発明
A -93	A -93	0	2.8	0	0	本発明
A -94	A -94	0	2.5	0	0	本発明
A -95	A -95	0	2.4	0	0	本発明
A -96	A -96	0	2.6	0	0	本発明
A -97	A -97	0	2.7	0	0	本発明
B-7	B - 7	0	1.4	0	0	比 較
B-8	B-8	×	1.8	0	×	比 較
B-9	B-9	0	2.0	×	0	比 較
B-10	B-10	0	2.7	Δ	0	比 較
B-11	B-11	0	2.6	Δ	0	比 較

[0182]

表13、14から明らかなように、本発明に係る色素を部に含有するコア/シェル型着色微粒子分散物、及びその調製時に高沸点有機溶媒を加えて調製した着色微粒子分散物は、吐出安定性に優れ、更にそれを用いて形成した画像は、比較例に対し、得られる画像濃度が高く、耐光性に優れ、かつ鮮やかな色調を有していることがわかる。

[0183]

【発明の効果】

本発明により、色画像の耐光性に優れ、高濃度で良好な色再現性(色調)に優れた着色組成物、着色微粒子分散物と、これを用いた色再現性及び各種安定性に優れたインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の色素D-211のアセトンで溶液の可視部吸収波形である。

【図2】

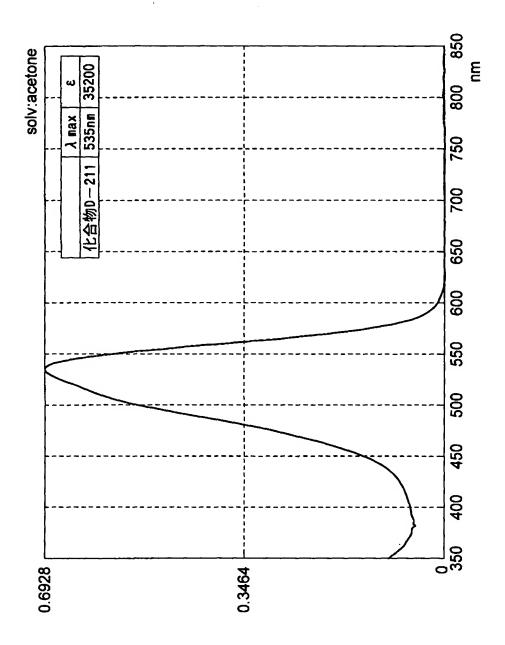
特2002-333321

本発明の色素D-211のNMRスペクトルである。

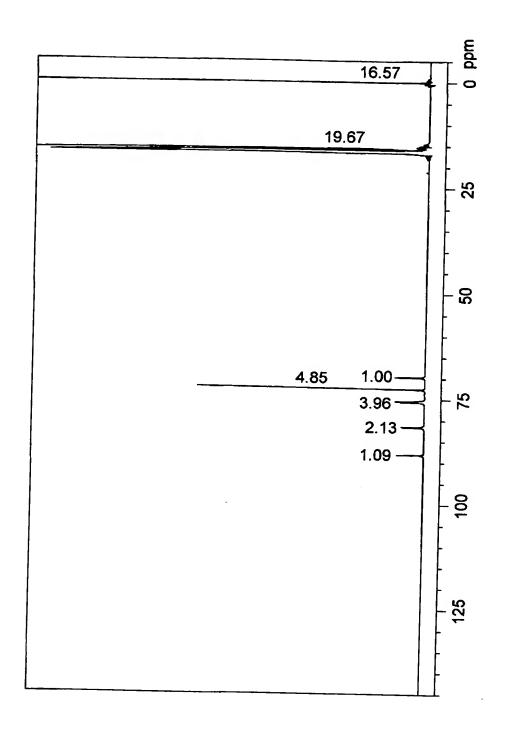
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色画像の耐光性及び分散安定性に優れ、高濃度で、良好な色再現性(色調)に優れた着色微粒子分散物、これを用いた色再現性、吐出安定性に優れたインクジェット用インク、色素及びそのインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される色素とポリマーとを含有することを 特徴とする着色微粒子分散物。

- 般式 (1) X = D - B

〔式中Xは下記一般式(1-1)~(1-15)で表される基であり、Dは窒素原子または $=CR_1$ ーを表す。 R_1 は水素原子、Yは置換基を表し、Bは下記一般式(2-1)~(2-16)で表される基である。〕

【化1】

【化2】

【選択図】

図 1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-333321

受付番号 50201736903

書類名 特許願

担当官 第二担当上席 0091

作成日 平成14年11月21日

<認定情報・付加情報>

平成14年11月18日

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名

コニカ株式会社